

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-262862

(43)公開日 平成5年(1993)10月12日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup> C 0 8 G 63/183 63/85	識別記号 NMF NMX	府内整理番号 7211-4 J 7211-4 J	F I	技術表示箇所
--	--------------------	--------------------------------	-----	--------

審査請求 未請求 請求項の数35(全 11 頁)

(21)出願番号 特願平4-338534	(71)出願人 590000330 ヘキスト・セラニーズ・コーポレーション HOECHST CELANESE CORPORATION, アメリカ合衆国ニュージャージー州08876, サマーヴィル, ルート 202-206 ノース (番地なし)
(22)出願日 平成4年(1992)12月18日	(72)発明者 マービン・エル・ドナー アメリカ合衆国ノース・カロライナ州 28226, シャーロット, チャーターバード・ コート 7312
(31)優先権主張番号 8 0 9 3 5 3	(74)代理人 弁理士 湯浅 恒三 (外5名)
(32)優先日 1991年12月18日	
(33)優先権主張国 米国 (US)	

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリ(1, 3-プロピレンテレフタレート)

(57)【要約】

【目的】 入手可能な原料から容易にポリ(1, 3-プロピレンテレフタレート)を製造するとともに、許容可能な色を有するポリ(1, 3-プロピレンテレフタレート)を製造する。

【構成】 新規な触媒システムを用い、テレフタル酸またはテレフタル酸の低級ジアルキルエステルと、1, 3-プロパンジオールとを反応させ、それにより生じたモノマーを重合させることからなるポリ(1, 3-プロピレンテレフタレート)の製造方法。この新規な触媒組成物は、重縮合反応に有効触媒量の錫を用いることからなる。この触媒システムと登録商標ホスタバーム顔料を用いると、4未満の黄色度と少なくとも0.80デシリットル/gの固有粘度を有するポリ(1, 3-プロピレンテレフタレート)を製造することが可能となる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) テレフタル酸またはテレフタル酸の低級ジアルキルエステルと、1, 3-プロパンジオールとを反応させてモノマーおよび反応副生成物を生成させ；

(b) 前記反応中に前記反応副生成物を除去し；

(c) 前記モノマーを重縮合反応によって重合させて、ポリ(1, 3-プロピレンテレフタレート)と1, 3-プロパンジオールとを生成させ；

(d) 前記重縮合反応中に前記1, 3-プロパンジオールを除去する各工程からなり、前記重縮合反応に先立つて、有効触媒量の錫を添加することを特徴とするポリ(1, 3-プロピレンテレフタレート)の製造方法。

【請求項2】 前記1, 3-プロパンジオールが、以下の諸性質、すなわち、少なくとも99.0%の純度；プロブリオンアルデヒド等のカルボニル総量1000ppm未満；水分含量0.3重量%未満；および、鉄含量1ppm未満を有する請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 前記1, 3-プロパンジオールが、以下の性質、すなわち、1, 3-プロパンジオールと蒸留水との50:50ブレンド中でのpH6.5~7.5を有する請求項2記載の製造方法。

【請求項4】 前記低級ジアルキルエステルが、ジメチルテレフタレート(DMT)である請求項1記載の製造方法。

【請求項5】 前記錫が、DMT基準で、約100ppm~約525ppmの範囲存在する請求項1記載の製造方法。

【請求項6】 前記錫が、テレフタル酸基準で、約100ppm~約650ppmの範囲存在する請求項1記載の製造方法。

【請求項7】 前記重縮合反応が、約240℃~約290℃の温度範囲と約0.1~約3.0mmHgの圧力で生起する請求項1記載の製造方法。

【請求項8】 (a) テレフタル酸またはテレフタル酸の低級ジアルキルエステルと、1, 3-プロパンジオールとを反応させてモノマーおよび反応副生成物を生成させ；

(b) 前記反応中に前記反応副生成物を除去し；

(c) 前記モノマーを重縮合反応によって重合させて、ポリ(1, 3-プロピレンテレフタレート)と1, 3-プロパンジオールとを生成させ；

(d) 前記重縮合反応中に前記1, 3-プロパンジオールを除去する各工程からなり、チタンおよび錫からなる群から選択される有効触媒量の触媒を前記反応工程(a)に先立って添加し、有効触媒量の錫を前記重縮合反応に先立って添加することを特徴とするポリ(1, 3-プロピレンテレフタレート)の製造方法。

【請求項9】 前記1, 3-プロパンジオールが、以下の諸性質、すなわち、少なくとも99.0%の純度；

2

カルボニルまたはプロブリオンアルデヒドの総量1000ppm未満；水分含量0.3重量%未満；および、鉄含量1ppm未満を有する請求項8記載の製造方法。

【請求項10】 前記1, 3-プロパンジオールが、以下の性質、すなわち、1, 3-プロパンジオールと蒸留水との50:50ブレンド中でのpH6.5~7.5を有する請求項9記載の製造方法。

【請求項11】 前記低級ジアルキルエステルが、ジメチルテレフタレート(DMT)であり、DMTと1, 3-プロパンジオールとをエステル交換反応によって反応させる請求項8記載の製造方法。

【請求項12】 前記エステル交換反応が、約155℃~約245℃の温度範囲と大気圧以下の圧力で生起する請求項1記載の製造方法。

【請求項13】 1, 3-プロパンジオール対ジメチルテレフタレートのモル比が、約1.4~1である請求項1記載の製造方法。

【請求項14】 前記重縮合反応が、約240℃~約290℃の温度範囲と約0.1~約3.0mmHgの減圧範囲で生起する請求項8記載の製造方法。

【請求項15】 前記エステル交換反応の触媒としてチタンを使用する請求項8記載の製造方法。

【請求項16】 前記チタンが、ジメチルテレフタレート基準で、約10ppm~約30ppmの範囲存在し、前記錫が、ジメチルテレフタレート基準で、約100ppm~約250ppmの範囲存在する請求項15記載の製造方法。

【請求項17】 前記エステル交換反応に先立ち、有効触媒量のコバルトを添加する請求項16記載の製造方法。

【請求項18】 前記重縮合反応に先立ち、有効触媒量の登録商標ホスタバーム顔料を添加する請求項16記載の製造方法。

【請求項19】 直接エステル化により、テレフタル酸を1, 3-プロパンジオールと反応させる請求項8記載の製造方法。

【請求項20】 前記直接エステル化が、約200℃~約260℃の温度範囲とほぼ大気圧~約100psigの圧力範囲で生起する請求項19記載の製造方法。

【請求項21】 1, 3-プロパンジオール対テレフタル酸のモル比が約1.4~1である請求項19記載の製造方法。

【請求項22】 前記重縮合反応が、約240℃~約290℃の温度範囲と約0.1~約0.3mmHgの圧力範囲で生起する請求項19記載の製造方法。

【請求項23】 前記直接エステル化の触媒としてチタンを用い、前記チタンが、テレフタル酸基準で、約1ppm~約125ppmの範囲で存在し、重縮合触媒用の前記錫が、テレフタル酸基準で、約100ppm~約650ppmの範囲で存在する請求項19記載の製造方法。

【請求項24】 (a) テレフタル酸またはテレフタル

酸の低級ジアルキルエステルと、1, 3-プロパンジオールとを反応させてモノマーおよび反応副生成物を生成させ；

(b) 前記反応中に前記反応副生成物を除去し；

(c) 前記モノマーを重縮合反応によって重合させて、ポリ(1, 3-プロピレンテレフタレート)と1, 3-プロパンジオールとを生成させ；

(d) 前記重縮合反応中に前記1, 3-プロパンジオールを除去する各工程からなり、チタンおよび錫からなる群から選択される有効触媒量の触媒を前記反応工程(a)に先立って添加し、有効触媒量の錫と有効量の登録商標ホスタバーム顔料とを前記重縮合反応に先立って添加することを特徴とするポリ(1, 3-プロピレンテレフタレート)の製造方法。

【請求項25】 前記低級ジアルキルエステルが、ジメチルテレフタレート(DMT)であり、DMTと1, 3-プロパンジオールとをエステル交換反応によって反応させる請求項24記載の製造方法。

【請求項26】 前記エステル交換反応が、約155℃～約245℃の温度範囲と大気圧以下の圧力で生起する請求項25記載の製造方法。

【請求項27】 直接エステル化により、テレフタル酸を1, 3-プロパンジオールと反応させる請求項24記載の製造方法。

【請求項28】 前記直接エステル化が、約200℃～約260℃の温度範囲とほぼ大気圧～約100psigの圧力範囲で生起する請求項27記載の製造方法。

【請求項29】 1, 3-プロパンジオール対テレフタル酸のモル比が約1.4～1である請求項27記載の製造方法。

【請求項30】 前記重縮合反応が、約240℃～約290℃の温度範囲と約0.1～約3.0mmHgの減圧範囲で生起する請求項27記載の製造方法。

【請求項31】 直接エステル化の触媒としてチタンを用い、前記チタンが、テレフタル酸基準で、約1ppm～約125ppmの範囲で存在し、重縮合触媒用の前記錫が、テレフタル酸基準で、約100ppm～約650ppmの範囲で存在する請求項27記載の製造方法。

【請求項32】 ASTM法E308-85の下での変色試験に対して、黄色度b\*4未満を有し、オルトクロロフェノール溶剤を用い、この溶剤100ミリリットルにその8gを混合して25℃で試験した場合に、少なくとも0.80デシリットル/gの固有粘度(I V)とを有するポリ(1, 3-プロピレンテレフタレート)。

【請求項33】 ASTM法E308-85の下での変色試験に対して、黄色度b\*4未満を有し、オルトクロロフェノール溶剤を用い、この溶剤100ミリリットルにその8gを混合して25℃で試験した場合に、少なくとも0.80デシリットル/gの固有粘度(I V)とを有するポリ(1, 3-プロピレンテレフタレート)からな

るモノフィラメント繊維。

【請求項34】 ASTM法E308-85の下での変色試験に対して、黄色度b\*4未満を有し、オルトクロロフェノール溶剤を用い、この溶剤100ミリリットルにその8gを混合して25℃で試験した場合に、少なくとも0.80デシリットル/gの固有粘度(I V)とを有するポリ(1, 3-プロピレンテレフタレート)から製造されるモノフィラメント繊維からなるラケットのガット。

10 【請求項35】 請求項34記載のラケットのガットで構成されるテニスラケット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリ(1, 3-プロピレンテレフタレート)(略してPPTと称す)または慣用名ポリ(トリメチレンテレフタレート)を、テレフタル酸(略してTAと称す)またはテレフタル酸の低級ジアルキルエステルと1, 3-プロパンジオールとから製造するための方法に関するものである。本発明の特異な触媒システムを用いると、エステル交換反応または直接エステル化に続き、重縮合により、ポリ(1, 3-プロピレンテレフタレート)を有利に製造することが可能である。特に、重縮合触媒システムは、錫を含有する。さらに詳しくは、テレフタル酸の低級ジアルキルエステルと1, 3-プロパンジオールとのエステル交換用の触媒として、チタンまたは錫を使用するとともに、重縮合工程用の触媒として錫を使用する。テレフタル酸と1, 3-プロパンジオールとの直接エステル化用としては、重縮合用の錫触媒のみが必要とされる。

30 【0002】 本発明のポリ(1, 3-プロピレンテレフタレート)は、黄色度特性が改善され、より高い固有粘度(略してIVと称す)で製造することができる。本発明のPPTは、弾性回復が優れているので、ラケットのガット用途、例えば、種々のスポーツで使用されるラケットに使用することができ、特に限定するわけではないが、テニスラケットおよびバドミントンラケット用に使用することができる。

【0003】

【従来の技術】 従来法においては、PPTは、エステル交換反応プラス重縮合により、パッチ式の方法で製造される。エステル交換反応においては、ジメチルテレフタレート(DMT)とトリメチレングリコールとは、典型的には、触媒、例えば、チタンの存在において、大気圧および約155℃～245℃の温度で反応させられる。触媒の存在においては、これらDMTおよびトリメチレングリコール成分は、エステル交換されて、中間体モノマーとメタノールとを生成する。反応は、通常、DMT約1モルとトリメチレングリコール1.20～2.20モルで行われる。従来技術において、トリメチレングリコールという用語を使用しているが、これは、本発明に

おいて使用する1, 3-プロパンジオールと同義であることに注意して欲しい。反応中、メタノールを除去することにより、本反応は完結する。エステル交換中、中間体モノマーが、メタノールを除外するとして、主生成物であり、少量のオリゴマーを含む。

【0004】生成するモノマーは、温度を約240℃～約290℃に上昇させ、適当な重合触媒、例えば、チタンまたはアンチモン化合物の存在下、1mmHg以下の絶対圧に減圧すると、重縮合反応により重合する。かかる反応により、PPTと1, 3-プロパンジオールとが生成する。本反応は可逆的であるので、1, 3-プロパンジオールは、生成するとともに除去され、こうして、本反応は、PPT生成方向に推進される。

【0005】チタンは、PPTを製造するためのエステル交換反応用触媒として、一般に引用される触媒である。Evans et alに対する米国特許No. 3,671,379は、エステル交換および重縮合反応の両用にチタン触媒化合物を用いるPPT製造方法を開示している。この触媒化合物は、n-ブタノール溶液に溶解させたナトリウムと非常に高濃度のテトラブチルチタネート(DMT基準で1, 300ppmより多い)との混合物である。同様の開示は、Pierce et alに対する米国特許No. 3,350,871および英国特許明細書1,075,689にも見られる。

【0006】Whinfield et alに対する米国特許No. 2,465,319は、ナトリウムと清浄マグネシウムリボンとを用いてPPTを製造する方法を開示している。

【0007】Journal of Polymer Science: Part A-1, Volume 4, 1851-1859(1966)に提載された“Preparation and Properties of Poly(methylene) terephthalates”と題する論文は、重合用の触媒として、非常に高濃度のテトライソプロピルチタネート(DMT基準で890～1, 030ppm)を用いることを開示している。

【0008】J. Macromol. Sci.-Chem., A22(3), pp 373-378 (1985)に提載された“Preparation and Characterization of Poly(ethylene/Trimethylene Terephthalate) Copolyester”と題する論文は、コポリエステル製造用の触媒として三酸化アンチモンおよび酢酸亜鉛の使用を開示している。

【0009】従来技術において、ポリ(エチレンテレフタレート)(略してPETと称す)を製造するために触媒として錫を使用することは知られている。しかし、錫を使用すると、非常に変色した茶褐色のポリマーを生成する。このため、錫は、ポリ(エチレンテレフタレート)製造用の触媒としては好ましくない。

【0010】PPTポリマー繊維は、2種の同族テレタル酸ポリエステル、PETおよびポリ(1, 4-ブチレンテレフタレート)(略してPBTと称す)と異なる数々の性質を有する。全延伸PPT糸は、優れた弹性(回復性およびレシリエンス)を有する。しかし、PPT糸の使用は、着色するという欠点を有し、また25℃

の溶剤としてオルトクロロフェノールを用い25℃で測定される少なくとも0. 80デシリットル/g(デシリットル/グラム)の固有粘度で定義される有用分子量を有するPPTを製造するための方法がないというので非常に限られたものであった。

#### 【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、入手可能な原料から容易にPPTを製造するとともに、許容可能な色を有するPPTを製造することである。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、独特な触媒システムの使用を通して、エステル交換または直接エステル化と重縮合反応とを有効ならしめることにより、独特なポリ(1, 3-プロピレンテレフタレート)の製造方法を提供するものである。特に、本発明は、錫化合物触媒を重縮合反応に用いることを特徴とするポリ(1, 3-プロピレンテレフタレート)の製造方法を含むものである。

【0013】本発明は、最も広義な意味において、テレフル酸(TA)またはテレフル酸の低級ジアルキルエステル(LDE)と1, 3-プロパンジオールとから(1, 3-プロピレンテレフタレート)を製造する方法であって、1, 3-プロパンジオールとLDEまたはTAとを、モル比約1. 4/1、モノマーおよび副生成物を生成するに十分な好適温度と圧力とで反応させ；生成する副生成物を除去してLDEまたはTAと1, 3-プロパンジオールとをより完全に反応させ；その圧力を重縮合を開始するために十分な圧力に減圧し；生成するモノマーを有効量の錫触媒の存在下、好適な温度と減圧とで重合させる各工程からなる製造方法を含むものである。

【0014】本発明はまた、上記方法によって製造されるポリ(1, 3-プロピレンテレフタレート)製のモノフィラメント繊維およびかかるモノフィラメント繊維からなる物品をも含むものである。

【0015】本発明はまた、本発明のポリ(1, 3-プロピレンテレフタレート)の数々の使用を含むものあり、ラケットのガット、複合マトリックス、カーベット、フィルム、ギター用の糸、釣り糸、血管形成カテーテルチューブ等への使用を含むものである。

【0016】本発明のポリ(1, 3-プロピレンテレフタレート)は、テレフル酸(TA)またはテレフル酸の低級ジアルキルエステル(LDE)と1, 3-プロパンジオールとから製造される。好適なLDEとしては、ジメチルテレフタレート、ジエチルテレフタレート、ジプロピルテレフタレート、ジブチルテレフタレート、ジアルキルナフタレート、例えば、2, 6-ジメチルナフタレート、あるいは、これらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0017】1, 3-プロパンジオールは、デグッサコ

一ポレーションにより市販されており、また、米国特許No. 4,873,378、同No. 4,873,379および同No. 4,935,554の開示に従って製造することもできる。この1, 3-プロパンジオールは、以下の諸性質、すなわち、少なくとも99.0%の純度；プロブリオンアルデヒド等のカルボニル总量1000ppm未満；水分含量0.3重量%未満；および、鉄含量1ppm未満を有する。また、1, 3-プロパンジオールと蒸留水との50:50のブレンドがpH 6.5~7.5を有するのが好ましい。

【0018】本発明において用いられる触媒システムは、その初期反応において、TAが用いられるか、あるいは、LDEが用いられるかに依存する。直接エステル化において、TAを1, 3-プロパンジオールと反応させる場合、0~125ppmのチタンを用いることができる。また、TA基準で、0~約650ppmの錫を用いることができる。エステル交換反応において、LDEを1, 3-プロパンジオールと反応させる場合、LDE基準で、約10ppm~約30ppmのチタンまたは約100ppm~約250ppmの錫をそのエステル交換反応に用いることができる。上述した反応は、モノマーを生成し、これが重合または重縮合される。

【0019】重縮合反応において、使用される触媒システムとしては、LDE基準で、約100ppm~約525ppmの錫、または、TA基準で、約100~約650ppmの錫が挙げられる。全体のプロセスにおいて使用される錫は累積し、すなわち、初期反応と重縮合反応の両者において使用される錫の総量である。錫は、全量エステル交換または直接エステル化に先立って、原料とともに充填してもよく、また、部分に分けて、その一部をエステル交換または直接エステル化に先立って添加し、残りを重縮合に先立って添加しても有効である。重合反応に対して表される錫の量は、全反応に使用される累積量を表す。

【0020】重縮合反応においては、錫に加えて、特定の登録商標ホスタバーム(Hostaperm)顔料がPPTの黄色度を低下させることができた。ホスタバームは、ヘキスト社の登録商標である。特に、ある種のホスタバーム顔料は、PPTの黄色性に著しく作用し、PETおよびPBTに対してよりもさらに著しく作用する。特に、実施例において示すように、ホスタバーム顔料をPETに添加すると、黄色度指数b\*を2ポイント低下させ、PBTに対しては、ホスタバーム顔料の添加は、黄色度指数b\*を約4ポイント低下させるだけであるが、PPTに対しては、ホスタバームは、CIELABスケールで黄色度指数b\*を約8ポイントも低下させる。

【0021】好ましいホスタバーム顔料としては、シアイピグメントバイオレット23、別名ブルーイッシュバイオレット(C.I. Pigment Violet 23)75%と、シ

ーアイピグメントブルー15、別名、ライトブルー25%の混合物が挙げられる。シアイピグメントバイオレット23はカルバゾール顔料で、CASナンバー6358-30-1を有する。シアイピグメントブルー15は、フタロシアニン顔料で、CASナンバー147-14-8を有する。錫触媒を含めてホスタバーム顔料の総量は、LDEまたはTA基準で、約1ppm~約4ppmの範囲がよい。ホスタバーム顔料は、重縮合に先立って添加され、好みくは、原料であるTAまたはLDEの初期充填とともに添加するのがよい。

【0022】この触媒システムは、その最も有効量使用される場合には、少なくとも0.80の固有粘度(IV)を有し、1976 CIELAB L\*a\*b\*スケール基準で、4に等しいか、あるいは4未満の黄色度の商業的に許容可能な色を有するポリ(1, 3-プロピレンテレフタレート)を提供する。“IV”または“固有粘度”によって、ポリマーの濃度0における換算粘度を表し、これは、新鮮な溶剤で連続的に希釈した後のポリマー溶液の流動時間を測定し、換算粘度を算出し、この換算粘度を濃度に対してプロットし、0濃度まで外挿することにより決定される。換算粘度は、以下の式、

$$[\text{ポリマー溶液の流動時間} / \text{溶剤の流動時間} - 1] \times 1/c$$

[式中、cは、溶剤100ミリリットル当たりのポリマーのグラム数を表す。]から得られる。ここで、固有粘度とは、溶剤として、25℃のオルトクロロフェノールを用い、改良オストワルド粘度計で測定したものである。

【0023】一般に、SnまたはTi化合物は、エステル交換反応の開始に先立って添加する。Snは、本明細書の以降で詳しく説明するように、エステル交換に統いて重合の開始前または重合中に添加するもので、重縮合反応用の触媒である。

【0024】本発明の触媒システム用の金属について記載するが、触媒は、多種多様な化合物の形態で添加することができる。こうした化合物としては、テトラブチルチタネート(TBT)、テトライソプロピルチタネート(TPT)、アトケム(Atochem)社からFascat 4100として市販されているブチル錫酸(BSA)、ブチル錫トリス(2-エチルヘキソエート)、オクタン酸第一錫、ジブチル錫オキシドおよびメチレンビス(メチル錫オキシド)等が挙げられる。

【0025】上述した一般的な処方においては、他の添加剤として、例えば、着色剤、艶消剤、不透明化剤、熱および紫外線安定剤等が挙げられる。これらの添加剤は、添加しないか、あるいは、本発明において使用しなくともよい。

【0026】本発明には、エステル交換反応または直接エステル化が含まれる。エステル交換反応においては、LDEと1, 3-プロパンジオールとを、155℃~2

45℃の温度とほぼ大気圧以下の圧力でバッチ式で反応させ、モノマーとアルコールとを生成させる。LDPEと1, 3-プロパンジオールとは、錫とチタンとからなる群から選択される少なくとも1種の触媒の存在下で反応させ、一般に、1, 3-プロパンジオール対LDPEのモル比約1.4/1で反応させる。このエステル交換反応は可逆性であるので、形成されるアルコールを除去して、本反応を前記モノマー生成有利にする必要がある。

【0027】直接エステル化反応においては、TAと1, 3-プロパンジオールとを、約200℃～260℃の温度とほぼ大気圧～約100psigの圧力でバッチ式により反応させると、モノマーと水とを生成する。このTAと1, 3-プロパンジオールとは、好適な触媒、例えば、錫またはチタンの存在下で反応させてもよく、一般に、1, 3-プロパンジオール対TAのモル比約1.4/1.3で反応させるのがよい。チタンの量は、TA基準で、0～約125ppmの範囲がよく、錫は、TA基準で、0～約650ppmの範囲がよい。エステル交換と同様に、水を除去すると、本反応は完結する。

【0028】エステル交換または直接エステル化反応の終了時には、モノマーは、ついで、重縮合反応に付され、ポリ(1, 3-プロピレンテレフタレート)と1, 3-プロパンジオールとを生成する。この重縮合反応は、240℃～290℃の温度範囲とほぼ0.1～3.0mmHgの絶対圧で生起する。この反応は、TA基準で、約100～約650ppm、または、LDPE基準で、約100～約525ppmの錫触媒の存在下行われる。この反応は可逆的であり、したがって、1, 3-プロパンジオールを連続的に除去すると、この反応は、ポリ(1, 3-プロピレンテレフタレート)の生成方向に推進され、本反応は完結する。重縮合するためには、先行する反応の圧力から圧力を減圧にする必要がある。この時間は、典型的には、バキュームレットダウン時間と称される。反応容器を開き、減圧を解除すると、バキュームレットダウンを再開始する必要があるので、重縮合反応用の錫触媒は、バキュームレットダウンの開始に先立って添加するのが好ましい。

【0029】一般に、本発明の範囲外の触媒のいずれかの量を使用するのは望ましくない。前記触媒のいずれかについて記載した最少量未満の量を使用すると、一般に、本発明で達成されると同等な結果を得ることはできない。また、前記触媒のいずれかについて記載した最大量を越える量使用すると、例えば、着色が乏しかったり、望ましくない副生成物を生成したり、高コストとなる等の望ましくない効果を生ずる。

【0030】本技術においては、周知の技術、例えば、固相重合により、縮合ポリマーの固有粘度(IV)を増大させることが知られている。

【0031】本発明に従って製造されるPPTは、当業者公知の種々の方法により、モノフィラメント形態に紡

糸することができる。一般に、こうしたPPTポリマーは、チップ形態に切断され、ポリマーの重量基準で、50ppm未満の水、好ましくは、20ppm未満の水を含有するまでに乾燥させられる。PPTチップは、押出機中約258℃で溶融され、約300～約9,000グラム/時の速度で約0.5～約1.5mmの径を有する1以上のオリフィスを通して押出され、1以上の連続モノフィラメント糸を形成する。ポリマーは、50～2,000psigの圧力下で押出される。

【0032】モノフィラメントは、押出に続き、約25℃～約50℃の温度を有する急冷水タンクに入る。モノフィラメントは、ついで、10～25m/分の速度で回転する2～4個のローラを有する一連のロールを通す。ついで、モノフィラメントは、50℃～80℃の温度を有する水を入れた第2の水タンクを通す。しかる後、モノフィラメントは、2セットのローラとこれらローラの間に位置する1つの水タンクを通す。ついで、モノフィラメントは、2段加熱域を通し、第1の加熱域で約100℃に、第2の加熱域で約150℃に加熱する。さらにその後、モノフィラメントは、さらにもう1セットのロールを通し、その後、モノフィラメントは別々のボビンに巻取る。ロール速度は、紡糸条件に依存する。紡糸方法およびモノフィラメントの性質のさらに詳細は、以下の実施例で説明する。

### 【0033】 【実施例】

#### 実験操作

オートクレーブバッチで、実施例1、実験1～5用のポリマーおおよそ825gのバッチを1, 3-プロパンジオール(PDO)対ジメチルテレフタレート(DMT)のモル比ほぼ1.4:1で、バッチ法で製造するとともに、実施例2および3用のポリマーおおよそ170および1,700ボンドのバッチをそれぞれPDO/DMTのモル比約1.4:1から製造した。この各々の場合において、オートクレープに、まずDMT, PDOおよび触媒、さらには、個々の実験に使用する添加剤を充填した。このオートクレープを大気圧で200℃～230℃に加熱すると、エステル交換の開始は約155℃～180℃で開始される。

【0034】原料充填中、オートクレープは、不活性ガス、例えば、3～6psiの窒素でバージし、酸化を防止する補助とする。一般に、オートクレープは、スターラーで攪拌し、原料を十分に均質混合する。エステル交換反応の開始時、すなわち、反応器含有物が165℃に到達すると、窒素ガス流を停止し、開始時間を記録する。エステル交換中のオートクレープ温度は、ほぼ165℃の平均値から約225℃～約245℃に上昇した。エステル交換中、メタノールは連続的に除去され、モノマー生成方向に反応を推進する。

【0035】実施例1および2については、同一のオ-

トクレープで重縮合を行い、実施例3においては、モノマーを減圧可能な別個の容器に移した。

【0036】エステル交換反応および重縮合用の触媒は、実施例に示す量添加した。メタノールの発生が始まると、窒素ガスを停止した。反応が完了したところで、バキュームレットダウンを開始した。バキュームレットダウン中、オートクレープを減圧し、約1.0mmHg以下の減圧を達成する。バキュームレットダウンの終了時には、バッチ温度は、約240℃～約290℃に上昇し、それにより、重縮合反応を開始した。重縮合反応は、実質完了するまで進行させ、この間、形成される1,3-プロパンジオールは除去した。バキュームレットダウンの終了時に、重縮合時間を記録した。実施例1、実験6は、TAを出発とするPPTポリマーの生成を表すものである。バッチ法において、PDO対TAのモル比ほぼ1.5:1を用いて、およそPPTモノマー29ボンドのオートクレープバッチを調製した。オートクレープに、まず、原料TAおよびPDOを充填した。このオートクレープを240℃に加熱し、50psigに加圧し、直接エステル化を開始した。直接エステル化が完了した後、生成したモノマーに、重縮合触媒を添加した。このモノマーは、LDE主体のモノマーを重合するために使用される方法を用いて、重合させた。

【0037】PPTが形成されると、それは、固有粘度(IV)および色について試験した。着色試験は、ASTM法E-308-85に従って実施した。IVは、オルトクロロフェノール溶剤を用い、PPT8gをオルトクロロフェノール溶剤100ミリリットルに溶解させて試験した。

【0038】本発明に従って製造されるPPTは、当業者公知の種々の方法においてモノフィラメントの形態で紡糸される。一般に、こうしたPPTは、チップ形態に切断され、ポリマー重量基準で、水50ppm、好ましくは、水20ppmを含有するまでに乾燥される。PPTチップは、約258℃で押出機中、溶融され、約0.5mm～約1.5mmの径を有する20のオリフィスを通して約6,000～約9,000g/時の速度で押出され、20の連続モノフィラメントを形成する。ポリマーは、50～200psigの圧力下で押出される。

【0039】モノフィラメントは、押出に続き、約25℃～約50℃の温度を有する急冷水タンクに入る。モノフィラメントは、ついで、10～25m/分の速度で回転する2～4個のローラーを有する一連のロールを通す。ついで、モノフィラメントは、50℃～80℃の温度を有する水を入れた第2の水タンクを通す。しかし後、モノフィラメントは、2セットのローラーとこれらローラーの間に位置する1つの水タンクを通す。ついで、モノフィラメントは、2段加熱域を通して、第1の加熱域で約100

℃に、第2の加熱域で約150℃に加熱する。さらにその後、モノフィラメントは、さらにもう1セットのロールを通し、その後、モノフィラメントを別個のボビンに巻取る。紡糸方法およびモノフィラメントの性質のさらに詳細は、以下の実施例で説明する。

#### 【0040】実施例1

種々の触媒システムを用いて、本発明で使用されるシステムが優れていることを示した。従来技術を示す対照実験1～4は、本発明のエステル交換および重縮合反応における種々な触媒の微妙な違いおよび効果を示すためのものであった。特に、対照実験は、種々の従来技術文献の反復試験であった。対照実験1では、両反応にチタンを用いた。特に、容器に、DMT777g、PDO415gおよびテトラブチルチタネート(登録商標名Tyzor, TBT)を充填した。ついで、この容器を窒素バージし、温度を220℃に設定し、容器の内容物を攪拌した。エステル交換反応が開始されたら、窒素を停止した。エステル交換反応の時間は、70分であった。エステル交換が完了したら、バキュームレットダウンを30分以上、3.0mmまで行い、ついで、10分以上にわたって0.3mmまで減圧にした。バキュームレットダウンが完了したら、温度を250℃まで上昇させ、重縮合を220分間続けた。得られたPPTの性質を表1に示す。

【0041】対照実験2は、同様の方法を用いて調製した。容器に、DMT777g、PDO457gおよびZn(OAc)<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O(DMT基準で250ppm)を充填した。エステル交換反応が完了したら、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>0.272g(DMT基準で350ppm)を添加し、モノマーを280℃で重合し、固有粘度(IV)を最大とした。

【0042】対照実験1および2の方法を用いて、対照実験3を調製した。容器に、DMT777gおよびPDO647g、さらにNaO.5gとTBT7.4gをn-ブチルアルコールで100ミリリットルに希釈して、DMT基準で、Na90ppm以上、およびDMT基準で、TBT1,333ppm以上を含有するようにした触媒溶液14ミリリットルを充填した。重合温度は、250℃であり、T1濃度が非常に高いにもかかわらず、最大IVを達成するために、6時間を必要とした。PPTの性質を表3に示す。

【0043】対照実験1、2および3の方法と同様にして、DMT777g、PDO321gZn(OAc)<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O0.556g(DMT基準で715ppm)と、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>0.133g(DMT基準で172ppm)を容器に充填して、対照実験4を調製した。最高EI温度は230℃であり、重縮合温度は270℃で3時間であった。

#### 【0044】

【表1】

表1

	対照実験				実験	
	1	2	3	4	5	6
	DMT	DMT	DMT	DMT	DMT	TA
モル比	1.36	1.50	2.10	1.06	1.40	1.5
EI触媒	Ti	Zn	Na,Ti	Zn	Ti	--
PC触媒	Ti	Sb	Ti	Sb	Sn	Sn
重縮合時間 (分)	220	200	360	180	125	120
IV, dL/g	0.59	0.57	0.82	0.23	0.85	0.90
L*	90	87	87	92	92	89
b*	4	8	14	8	6	9

錫を重縮合触媒としてのみ用い、直接エステル化反応においては、触媒を用いないことにより、高IV PPTを製造することができることを示すことが本実験6の目的であった。

【0045】対照実験1~4は、表1に示すような諸性質を有する。実験1, 2および4から生ずるポリマーは、IVが非常に低く、強度および耐久性が非常に弱く、商業的に許容できない繊維を生ずる。実験3についての重縮合時間が6時間であると、許容されるIVを得ることができた。この時間要件は著しく高いものである。しかし、実験5に示したように、本発明に従いPPTを製造すると、重縮合時間約2時間でPPTを製造することができる。また、PDO/DMTおよびPDO/TAのモル比は、対照実験3で用いられる PDO/DMTのモル比よりも著しく低いものである。

#### 【0046】実施例2

製造するPPTのパッチサイズを約170ポンドと大きくした以外は、本実施例においても、前述の実験処方に従った。比較のため、種々のエステル交換および重縮合触媒を用いたところ、種々の性質のPPTポリマーを生

じた。 PDO/DMTのモル比は、約1.4で一定に保持した。

【0047】実験1および2においては、実験1において、登録商標名Tyzor TBT 100 ppmプラスCo(OAc)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O (CoAc) 100 ppmからなるエステル交換触媒システムを、実験2において、CoAc 50 ppmを用いた。重縮合触媒については、Sb:O:300 ppmとブチル錫酸100 ppmとを両実験で用いた。実験2においては、登録商標ホスタバーム顔料1.5 ppmを添加した。

【0048】実験3および4については、使用触媒を表2に示す。実験3または4のいずれにおいても、登録商標ホスタバーム顔料は使用しなかった。

【0049】実験5および6のそれぞれにおいては、いずれも錫触媒と登録商標ホスタバームとを含有させた。トリデシルホスファイト(TDP)および熱安定剤は、6つの実験いずれにおいても添加した。

【0050】実施例2の結果を表2に示す。

#### 【0051】

【表2】

15

16

表2

実験	1	2	3	4	5	6
PDO/DMTモル比	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
EI触媒 (ppm)	100CoAc 100TBT	50CoAc 100TBT		40CoAc 100TBT	50CoAc 100TBT	40CoAc 100TBT
ホスタバーム (ppm)	-	1.5	-	-	1.5	1.5
EI時間(hr)	3.7	3.8	5.2	3.5	3.8	4.8
EI最高温度 (℃)	235°	239°	241°	234°	240°	238°
PC触媒 (ppm)	300Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 100BSA	300Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 100BSA		450BSA 500BSA	450BSA 450BSA	450BSA
TDP (ppm)	500	500	500	450	500	450
PC時間(br)	8.3	3.6	5.1	4.3	4.3	5.7
PC温度(℃)	252°	260°	252°	254°	253°	252°
IV(dL/g)	0.67	0.71	0.84	0.83	0.85	0.85
L*	86	84	88	84	87	86
b*	12	1	12	10	1	3

これらの実験は、周知のP E T触媒 S b<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主要な重縮合触媒として用いる場合、P P Tの有用なIVが達成されないことを示す。実験1および2がこれを示す。

【0052】実験3および4は、錫を使用すると、重縮合が許容されるIVを生成し、登録商標ホスタバーム顔料が存在しないと、高b\*で示されるような黄色ポリマーを生ずることを示す。

【0053】実験5および6に従って製造されるP P Tポリマーは、IVが少なくとも0.80で、黄色度数b\*が4未満であることに留意すべきである。

#### 【0054】実施例 3

本実施例においては、生成するP P Tのパッチサイズを約1,700ポンドに大きくする以外は、前述の実験処方に従った。本パッチの重合時間は約4.3時間で、さらに、バキュームレットダウンに約1時間がかった。

【0055】実施例3の結果を表3に示す。

#### 【0056】

【表3】

表3

PDO/DMTモル比	1.40
EI触媒TBT, ppm	125
ホスタバーム, ppm	3
PC触媒BSA, ppm	500
TiO <sub>2</sub> , wt. %	0.28
TDP, ppm	400
重縮合時間, hrs	4.3
重縮合温度, °C	253
IV, dL/g	0.84
L*	83
b*	4

#### 実施例 4

本実施例は、登録商標名ホスタバーム顔料が、P E TおよびP B Tと比較して、これら2つのポリエステルにな

い程、PPTの黄色度に予期し得ない結果を及ぼすことを示すものである。対照実験1および2はPETであり、そのうち、対照実験2は登録商標ホスタバーム顔料を含有するものである。同様に、対照実験3および4はPBTであり、対照実験4は登録商標PBT顔料を添加したものである。実験5および6はPPTポリマーであ\*

\*り、そのうち、実験6は登録商標ホスタバーム顔料を含有するものである。MnAcは、共通のPETエステル交換触媒Mn(OAc)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>Oを表す。

【0057】実施例4の結果を表4に示す。

【0058】

【表4】

表4

	対照実験			実験		
	1	2	3	4	5	6
ジオール/DMTモル比	2.2	2.2	1.4	1.4	1.4	1.4
ジオール	EG	EG	1,4-BD	1,4-BD	1,3-PD	1,3-PD
EI時間, hr	3.92	3.00	1.17	2.33	3.50	4.75
EI最高温度, °C	221	220	224	216	234	238
EI触媒, ppm	170MnAc	170MnAc	150TBT	150TBT	100TBT	100TBT
	40CoAc	40CoAc	40CoAc	40CoAc	40CoAc	40CoAc
ホスタバーム	0	1.5	0	1.5	0	1.5
PC触媒, ppm	450Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	270TBT	270TBT	450BSA	450BSA
重合時間, hr	2.00	1.92	4.17	2.75	4.33	5.67
PC最高温度, °C	284°	285°	252°	252°	254°	252°
IV, dL/g	0.59	0.59	0.81	0.78	0.83	0.85
L*	77.1	78.5	93.3	90.3	84.0	85.9
b*	1.9	-0.2	0.3	-4.1	10	2.7

上記表中、EGはエチレングリコール、1,4-BDは1,4-ブタンジオール、1,3-PDは1,3-プロパンジオールを表す。

【0059】特に、表4に示すように、登録商標ホスタバーム顔料を添加すると、PETおよびPBTポリマーと比較した場合、PPTポリマーの色が著しく改善される。登録商標ホスタバーム顔料のPPTへの添加は、PETについての黄色度指数b\*の低下がわずか2.1ポイントであり、PBTについての黄色度指数b\*の低下がわずか4.4ポイントであるのに比較して、黄色度指数b\*を約7.4ポイント低下させることがわかる。

#### 【0060】実施例5

本実施例においては、実施例3に従い製造されるPPTを固相重合させ、モノフィラメントに紡糸し、ついで、テニスラケット用のガットを形成した。減圧ポンプと熱油加熱システムとを備えた1,000ボンドのジャケット付きタンブルドライヤーでPPTを固相重合させた。PPTチップをドライヤーに充填し、最高温度を設定し、以下のパラメータに従い、減圧とタンブリングを開始した。

【0061】  
ドライヤー温度 °C 216°C  
ドライヤー減圧 mmHg 0.1  
暴露時間, hr 18  
最終IV, デシリットル/g 1.05  
40 PPT 8gをオルトクロロフェノール溶剤に溶かした100ミリリットルの溶液中で測定した固有粘度1.05デシリットル/gを有するPPTチップを窒素雰囲気下で乾燥した。このチップを空素でガスシールしたまま、押出機中258°Cで溶融し、径0.80mmを有する20個のオリフィスを通して、8,300g/hrの速度で押出して、20本のモノフィラメント糸を形成した。ポリマーは、8.2psig.の圧力下で押出した。

【0062】モノフィラメントは、押出機から36°Cの急冷水浴に導く。モノフィラメントは、急冷タンクの後、回転数20m/minで回転している3つのロールを通す。ついで、モノフィラメントは、70°Cの水を満たしたストレッчタンクを通す。モノフィラメントは、このタンクから、回転数91.4m/minで回転する一連のロールを通す。モノフィラメントは、かかる後、72°Cの

19

水を満たしたもう1つのストレッチタンクを通す。このストレッチタンクの後、モノフィラメントは、回転数104.3m/minで回転する一連のロールを通す。ついで、モノフィラメントは、2段の区分加熱機を通す。加熱機の第1のゾーンでは、モノフィラメントに100°Cの空気を吹き付ける。加熱機の第2のゾーンでは、モノフィラメントは、赤外線ヒーターを用いて155°Cに加熱する。加熱機を通った後、モノフィラメントは、回転数100.0m/minで回転する3連のロールを通す。20本のモノフィラメントは、これらロールを通過した後、20個の別々のボビンに巻き取られる。これらの条件下で紡糸されたPPTモノフィラメントの物理的性質は以下の通りである。

## 【0063】

平均径	-0.25mm
デニール	-657
破断強さ	-2037g
韌性	-3.10g/den
破断時の伸び	-35%
10%伸びにおける負荷	-1.3g/den
ヤング率	-24.6g/den
657デニールのPPTモノフィラメントは、378デ	

10

ニールのナイロン6または372デニールのナイロン6よりも破断時のヤング率が低く、伸びが大きい。こうした2つの特性は、ラケットのガット用として非常に好適である。

【0064】1本の長さのラケット用ガットを構成するためには、多重長さのPPTモノフィラメントが必要とされる。モノフィラメントの多重長さは、ポリマー被覆を用いて1本に結合される。この被覆は、溶融ポリマーまたは適当な溶剤に溶かしたポリマーとして塗装してもよい。ポリマー被覆は、PPTであっても、PPTでなくともよい。

【0065】かくして、本発明に従えば、テレフタル酸またはテレフタル酸の低級ジアルキルエスチルと1,3-プロパンジオールとからポリ(トリメチレンテレフарат)を製造する方法とともに、前記した本発明の目的およびその特性を満足するための触媒システムが提供されることが明らかとなった。本発明を、その具体的実施例とともに記載したが、本発明は、これら特定の実施例に止まらず、前述の記載に照らして、種々の変更、変形および変法が可能であることは言うまでもない。したがって、こうした変更、変形および変法は、全て、本発明の範囲に含まれるものである。

20

## フロントページの続き

(72)発明者 ジョセフ・ジェイ・ハマー  
アメリカ合衆国ノース・カロライナ州  
28216, シャーロット, サウスミニスター  
ー・レーン 5523

(72)発明者 ジェイ・アール・ディース  
アメリカ合衆国ノース・カロライナ州  
28270, シャーロット, リンブリッジ・ド  
ライブ 2301